

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-226926

(P2002-226926A)

(43)公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト(参考)

C 2 2 C 5/02

C 2 2 C 5/02

4 G 0 6 9

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J 4 K 0 2 0

37/08

37/08

C 2 2 C 1/10

C 2 2 C 1/10

H

5/04

5/04

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-26268(P2001-26268)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(22)出願日

平成13年2月2日(2001.2.2)

(72)発明者 山内 五郎

愛知県名古屋市中区大町二丁目21番地

大同工業大学 機械工学科内

(74)代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合機能材料及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 金属元素X及び金属元素Yの組合せに応じて種々の機能を備えた化合物微粒子が分散析出した複合触媒材料を得る。

【構成】 気相元素Zとの親和力が大きな金属元素X及び親和力の小さな金属元素Yを配合した混合物を、金属元素X及び金属元素Yの融点以上の温度で加熱熔融し、10³℃/秒以上の冷却速度で又は無重力状態で熔融物を冷却することにより金属元素Xと金属元素Yとの固溶体を作製する。次いで、金属元素Xと気相元素Zとの化合物を生成するが金属元素Yと気相元素Zとの化合物の生成には不足するポテンシャルの気相元素Zの雰囲気中で固溶体を加熱し、金属元素Xと気相元素Zとの化合物微粒子を金属元素Yの内部又は表面に分散析出させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 常態が気相の元素 Z との親和力が大きな金属元素 X 及び親和力の小さな金属元素 Y を混合して金属元素 X の濃度が 0.0001～70 原子% の混合物を用意し、金属元素 X 及び金属元素 Y の融点以上の温度で前記混合物を加熱溶解して金属元素 X が金属元素 Y に完全に溶け込んだ溶解物とし、10³℃/秒以上の冷却速度で又は無重力状態で前記溶解物を冷却することにより金属元素 X と金属元素 Y との固溶体を作製し、金属元素 X と気相元素 Z との化合物を生成するが金属元素 Y と気相元素 Z との化合物の生成には不足するポテンシャルの気相元素 Z の雰囲気中で前記固溶体を加熱し、金属元素 X と気相元素 Z との化合物微粒子をマトリックスの内部又は表面に分散析出させることを特徴とする複合機能材料の製造方法。

【請求項 2】 固溶体に含まれていた金属元素 X の選択反応によって生成した化合物微粒子がマトリックスの内部又は表面に均一分散していることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法で作製された複合機能材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、マトリックスとなる金属中に異種金属の化合物粒子を分散析出させることにより、種々の機能が付加された複合機能材料を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 微粒子分散複合機能材料は、マトリックスを構成する金属又は合金粉末に所定の機能を呈する微粒子を配合し、得られた混合物を所定形状に成形した後、焼成することによって製造している。しかし、この製造方法によると、機能性微粒子をマトリックスに均一分散させることが困難である。因みに、大きな比表面積が要求される触媒粒子を分散させた複合機能材料では機能性微粒子の粒径が小さなほど触媒反応に有効に寄与するが、極微細粒径の微粒子は凝集しやすい。そのため、マトリックスを構成する金属又は合金粉末と混合した状態で、機能性微粒子が大径の凝集粒子として分布し、極微細粒化に由来する反応活性の向上が期待できない。

【0003】 粉末混合-焼結法における機能性微粒子の凝集を避けるため、酸化物（機能性微粒子）となる金属元素を含む合金を内部酸化する方法がある。本発明者も、特定条件下での内部酸化により酸化物粒子をマトリックスに分散析出させることにより、導電材料、接点材料、高強度材料等の機能材料が得られることを紹介した（JEMS NEWS, 第28号（1986）第1～5頁）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 内部酸化法によると、機能性酸化物をマトリックスに分散できる。しかし、内部酸化法の適用対象は、機能性酸化物となる金属

2

元素が一様に溶けている固溶体合金に限られる。また、添加元素の濃度が平衡状態図における固溶限界を超えるものが多く、固溶限界を超える添加元素は塊となってマトリックス中に分布する。そのため、塊状添加元素とマトリックスとの界面に化合物が生成し、機能性酸化物の均一分散が図れず、塊内部の添加元素が未反応のまま残留しやすい。しかも、生成した機能性酸化物は、酸化中の加熱により大粒径に成長する傾向を示す。その結果、機能性酸化物の実効比表面積が予定値ほど大きくならず、機能性に限りがあり、極微細粒径の機能性酸化物に起因した機能性向上にも限度がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、急冷凝固又は無重力場凝固によって機能性微粒子となる金属元素を均一固溶させた固溶体を特定ポテンシャルのガス雰囲気中で反応させることにより、固溶限界による制約を受けることなく機能性微粒子が均一分散した複合機能材料を提供することを目的とする。

【0006】 本発明の製造方法は、その目的を達成するため、常態が気相の元素 Z との親和力が大きな金属元素 X 及び親和力の小さな金属元素 Y を混合して金属元素 X の濃度が 0.0001～70 原子% の混合物を用意し、金属元素 X 及び金属元素 Y の融点以上の温度で前記混合物を加熱溶解して金属元素 X が金属元素 Y に完全に溶け込んだ溶解物とし、10³℃/秒以上の冷却速度で又は無重力状態で前記溶解物を冷却することにより金属元素 X と金属元素 Y との固溶体を作製し、金属元素 X と気相元素 Z との化合物を生成するが金属元素 Y と気相元素 Z との化合物の生成には不足するポテンシャルの気相元素 Z の雰囲気中で前記固溶体を加熱し、金属元素 X と気相元素 Z との化合物微粒子をマトリックスの内部又は表面に分散析出させることを特徴とする。

【0007】

【作用】 本発明では、急冷凝固又は無重力凝固によって金属元素 X と金属元素 Y との固溶体を作製している。急冷凝固又は無重力凝固のため、金属元素 X は、X-Y の合金平衡状態に起因する制約を受けることなく、過飽和状態であってもマトリックスに固溶した状態で存在する。得られた固溶体を気相元素 Z の雰囲気中で加熱する際、金属元素 X/気相元素 Z の反応が進行するが金属元素 Y/気相元素 Z の反応が進行しないポテンシャルに雰囲気中の気相元素 Z の分圧を維持する。気相元素 Z の分圧制御によって金属元素 X が選択的に反応して酸化物、窒化物、フッ化物、塩化物、水素化合物等の化合物となる。このとき、非平衡の過飽和状態で金属元素 X を含む固溶体にあつては、非平衡状態が崩れることから化合物生成反応が急速に進行する。

【0008】 化合物は、微細な粒子状、平板状等の分散形態でマトリックスの表面や内部に分布する。したがっ

3

て、化合物及びマトリックスそれぞれの機能が発現する複合機能材料が得られる。生成した化合物の機能は、固溶体を基準として金属元素Xの添加量を0.0001原子%以上にすると顕著になる。しかし、金属元素Xの添加量が70原子%を超えると、機能性化合物粒子をマトリックス中に分散させることが困難になる。

【0009】金属元素Xとしては、Si, Mn, P, Al, Zn, Ti, Ni, Cr, Co, Fe, Be, Mg, K, Na, Cd, In, Zr, Sn, Ce, Ga, La, Tl, B, Sb, Tb, Pb, Nb, Ta, Bi, Li, Mo, W, V, Hf, Y, U等から選ばれた1種又は2種以上が使用される。金属元素Yとしては、金属元素Xに比較して化合物の標準生成自由エネルギーが小さい限り、Ag, Cu, Ni, Fe, Pd, Co, Au, Pt, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ge, Sn, Pb, Mgから選ばれた1種又は2種以上が使用される。金属元素Xと化合物を生成する気相元素Zとしては、O, N, F, Cl, H等がある。

【0010】たとえば、TiO₂, WO₃等の酸化物微粒子をAg, Ni等のマトリックスに分散させた複合機能材料では、酸化物微粒子に由来する光触媒作用及びマトリックス金属に由来する化学触媒作用を兼ね備える。AlN, Si₃N₄等の窒化物微粒子をCu, Ag等のマトリックスに分散させた複合材料では、窒化物微粒子に由来する高熱伝導性及び分散強化が発現され、Cu, Ag等のマトリックスに由来する熱伝導性及び触媒活性が強調される。このように、金属元素X, 金属元素Y, 気相元素Zの組合せによって、種々の機能が複合的に付与された複合材料が得られる。

【0011】気相元素ZとしてOを選択するとき、酸化物となる金属元素XとしてはSi, Mn, P, Al, Zn, Ti, Ni, Cr, Co, Fe, Be, Mg, Cd, In, Zr, Sn, Ce, Ga, Tl, B, Sb, Pb, Nb, Ta, Bi, Li, Mo, W, V, Hf, Y等の1種又は2種以上、マトリックスを構成する金属元素Yとしては金属元素Xよりも酸化物の標準生成自由エネルギーが小さなAg, Cu, Ni, Fe, Pd, Co, Au, Pt, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ge, Sn, Pb等の1種又は2種以上が使用される。

【0012】気相元素ZとしてNを選択するとき、窒化物となる金属元素XとしてはTi, Zr, Al, Fe, Cr, Ti, Mo, V, Si等の1種又は2種以上、マトリックスを構成する金属元素Yとしては金属元素Xよりも窒化物の標準生成自由エネルギーが小さなAg, Cu, Ni, Fe, Pd, Co, Au, Pt, Cr, Mo, W, Ti, Zr等の1種又は2種以上が使用される。この場合、気相元素Zのソースとして、高温でNに分解するアンモニアHN₃を使用できる。

4

【0013】気相元素ZとしてF又はClを選択するとき、フッ化物又は塩化物となる金属元素XとしてはBe, Mg, Ca, Al, Ti, Si, Cr等の1種又は2種以上、マトリックスを構成する金属元素Yには金属元素Xよりもフッ化物又は塩化物の標準生成自由エネルギーが小さなAg, Cu, Ni, Fe, Pd, Co, Au, Pt, Cr, Mo, W, Ti, Zr等の1種又は2種以上が使用される。

【0014】気相元素ZとしてHを選択するとき、水素化物となる金属元素XとしてはLa, Ca, Li, Ti, Na, U, Mg, Ni, Co, V, Fe, Mn, Ce, Al, Y, Zr等の1種又は2種以上、マトリックスを構成する金属元素Yとしては水素化物の標準生成自由エネルギーが小さなAg, Cu, Ni, Fe, Pd, Co, Au, Pt, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Mg等の1種又は2種以上が使用される。

【0015】化合物の標準生成自由エネルギーは、気相元素Zに応じて個々の金属元素X, Yごとに定まっている。たとえば、酸化物の標準生成自由エネルギーは、図1に示すように金属元素ごとに異なっていることが知られている(J.F.Elliot, M.Gleiser, Thermochemistry for Steelmaking, vol.1(1960), Addison-Wesley)ので、この標準生成自由エネルギーを参酌しながら金属元素X及び金属元素Yを選択する。窒化物を生成させる場合も、図2の標準生成自由エネルギー(J.F.Elliot, M.Gleiser, Thermochemistry for Steelmaking, vol.1(1960), Addison-Wesley)を参酌しながら金属元素X及び金属元素Yを選択する。

【0016】
【実施例1】NiにTiを30.0原子%配合した混合物をAr気流中1500℃で加熱溶解した後、ツイーンロール法により104℃/秒の冷却速度で急冷凝固することにより、Ni-Tiの固溶体を作製した。得られた固溶体をX線回折した結果、Niのピークが検出されたが、Tiのピークは検出されず、Tiが強制的に固溶した固溶体であることが判った。

【0017】等量の酸化ニッケル粉、ニッケル粉及びアルミナ粉を混合した粉末混合物に強制固溶体を埋め込み、Ar気流中1050℃に時間保持した後、更に550℃に10時間保持した。熱処理された試料の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、試料内部に微細な粒子が均一分散した組織であった。X線回折の結果では、Niのピークの他にアナターゼ型及びルチル型のTiO₂のピークが検出され、光触媒作用の強いアナターゼ型TiO₂がNiマトリックスに分散していることが確認された。

【0018】TiO₂が分散している試料表面にサラダオイルを0.1mg/cm²滴下し、1mW/cm²の紫外光を6時間照射した。照射前後で板状試料の重量を測定し、重量差からサラダオイルの減少量を求めた。比較のため、TiO₂が分散していない比較試料についても、同様な試

験でサラダオイルの減少量を求めた。その結果、 TiO_2 が分散している試料は、比較試料に比べてサラダオイルの減少量が62倍以上となっており、光触媒作用に由来する防汚作用をもつことが判った。しかも、化学触媒性に優れたNiでマトリックスが構成されているので、水素化、脱水素反応、還元脱硫、還元アルキル化、還元アミノ化、レドックス反応等の機能も発現され優れた複合触媒材料として使用できた。

【0019】

【実施例2】AuにTiを45原子%添加した混合物をAr気流中1800℃で加熱溶解した後、地下に掘った竖穴を使用して融液を500m自由落下させることによりTiをAuに強制固溶させた板状固溶体を作製した。得られた固溶体をX線回折したところ、Auのピークが検出されたが、Tiのピークは検出されなかった。この結果から、TiがAuに強制固溶していることが判る。

【0020】板状固溶体試料を300気圧の純酸素雰囲気中で850℃に12時間加熱し、更に550℃に10時間保持した。加熱処理された板状試料をカッターで切断し、切断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、マトリックスに均一分散した粒子が検出された。X線回折の結果では、Auのピークに加えて光触媒作用のあるアナターゼ型及びブルチル型 TiO_2 のピークが検出された。

【0021】 TiO_2 が分散している板状試料の表面に実施例1と同様にサラダオイルを滴下し、光触媒作用によるサラダオイルの減少量を求めた。比較のため、 TiO_2 が分散していない比較試料についても、同様な試験でサラダオイルの減少量を求めた。その結果、 TiO_2 が分散している板状試料は、比較試料に比べてサラダオイルの減少量が72倍以上となっており、光触媒作用に由来する防汚作用をもつことが判った。しかも、化学触媒であるAuでマトリックスが構成されているため、優れた複合触媒材料として機能した。

【0022】

【実施例3】PtにTiを30原子%配合した混合物をAr気流中1900℃で溶解し、得られた融液をアトマイズ法で急冷することによってTiをPtに固溶させた固溶体粒子を作製した。固溶体粒子をX線回折したところ、主としてPtのピークが検出され、Tiが強制固溶状態にあることが判った。

【0023】固溶体粒子を300気圧の純酸素雰囲気中で900℃に12時間加熱した後、550℃に10時間保持した。熱処理された固溶体粒子をX線回折すると、Ptのピークの他にアナターゼ型及びブルチル型の TiO_2 のピークが検出され、光触媒作用の強いアナターゼ型 TiO_2 微粒子が分散していることが判った。 TiO_2 微粒子が分散している粒子を、水素を燃料、酸素を酸化剤とする燃料電池の電極に使用したところ、従来のPt粒子からなる電極に比較して電池出力が67%向上した。

【0024】

【実施例4】FeにTiを5.0原子%配合した混合物をAr気流中でFe及びTiの融点以上の温度1500℃に加熱することにより溶解し、得られた融液をツインロール法によって104℃/秒の冷却速度で急冷凝固することにより、Fe-Tiの固溶体を作製した。作製された固溶体をX線回折したところ、Feのピークのみが検出され、Tiが強制固溶状態にあることが判った。

【0025】固溶体試料を純酸素100気圧雰囲気中で550℃に2時間保持することによって、試料表面から内部に向けての酸素拡散を促進させ、試料内部から表面方向へのTi拡散と均衡させた。熱処理後の試料をX線回折したところ、アナターゼ型及びブルチル型 TiO_2 のピークが検出され、光触媒作用の強いアナターゼ型 TiO_2 微粒子が試料表面に生成していることが確認できた。

【0026】熱処理された試料に1mW/cm²の紫外光を6時間照射しながら、5%NaCl水溶液を用いた塩水噴霧試験を48時間継続した。比較のため、同じ試料を紫外線照射のない暗所に配置し、同様な塩水噴霧試験に供した。塩水噴霧試験後に試料表面を観察したところ、暗所に配置した試料では表面にFeの腐食生成物が検出されたが、紫外線照射した試料では腐食が検出されなかった。このことから、紫外線照射によって TiO_2 中の電子が励起され、電子がFeマトリックス中に移行して腐食の進行が抑制されたことが推察される。

【0027】

【実施例5】CuにAlを30.0原子%配合した混合物をAr気流中1300℃で加熱溶解し、溶融物を無重力状態で凝固することにより、Alを強制凝固させたCu-Al固溶体を作製した。得られた固溶体をX線回折したところ、Cuのピークのみが検出され、Alが強制固溶状態にあることが判った。

【0028】Cu-Al強制固溶体を1気圧のNH₃雰囲気中800℃に2時間保持した。熱処理された試料の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、試料内部に微細粒子が均一分散した組織であった。また、X線回折の結果では、AlNのピークが検出され、熱伝導性の高いAlNがCuマトリックスに分散していることが判った。そこで、試料の熱伝導率を測定したところ、0.91cal/cm²・℃と極めて高い値が得られ、AlN析出による強度向上効果と相俟って熱交換器用に適した材料であった。

【0029】

【実施例6】AgにMgを30.0原子%配合した混合物をAr気流中1100℃で溶解し、得られた融液を無重力状態で凝固させることにより、Mgを強制固溶させたAg-Mg固溶体を作製した。この固溶体をX線回折したところ、Agのピークのみが検出され、Mgが強制固溶状態にあることが判った。

【0030】Ag-Mg固溶体を1気圧のF₂雰囲気中700℃で2時間保持した。熱処理後の試料断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、試料内部に微細粒子が均一分

散した組織であった。X線回折の結果では、 MgF_2 のピークが検出された。 MgF_2 は耐化学薬品性に優れており、化学触媒作用のあるAgをマトリックスとすることから、耐化学薬品性の良好な触媒としての使用が期待される。

【0031】

【実施例7】MgにZrを30.0原子%配合した混合物をAr気流中1800℃で溶解し、無重力状態で凝固することにより、Mgが強制固溶したMg-Zr固溶体を作製した。得られた固溶体をX線回折したところ、Mgのピークのみが検出され、Zrが強制固溶状態にあることが判った。

【0032】次いで、固溶体試料を1気圧の H_2 雰囲気中で530℃に1時間保持した。熱処理された試料の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、微細粒子が均一分散した組織を呈していた。X線回折の結果では、 ZrH_2 のピークが検出された。 ZrH_2 微粒子は耐化学薬品性に優れた物質であり、水素吸蔵・放出性のあるMgマトリックスに分散していることから、水素吸蔵材料としての展開が期待できる。実際、水素の放出圧を測定したところ、290℃で1気圧であった。

【0033】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、気相元素Zとの反応で生じる化合物の標準生成自由エネルギーに差がある金属元素X及び金属元素Yを溶解し、急冷又は無重力状態で凝固させた固溶体を作製した後、金属元素Xを気相元素Zと選択的に反応させて化合物微粒子をマトリックスに分散析出させている。この方法によると、金属Yに対する金属Xの固溶限に拘わらず、金属Xを非平衡で均一固溶させた固溶体を得られ、該固溶体の熱処理によって種々の触媒活性を呈する酸化物、窒化物、フッ化物、塩化物、水素化物等の化合物微粒子が生成する。そのため、化合物微粒子に由来する電気的、磁氣的、機械的、化学的、触媒的な機能が付与され、防汚材料、抗菌材料、耐食材料、高熱伝導性材料、耐化学薬品性材料、水素吸蔵材料等、種々の機能を備えた複合機能材料が提供される。

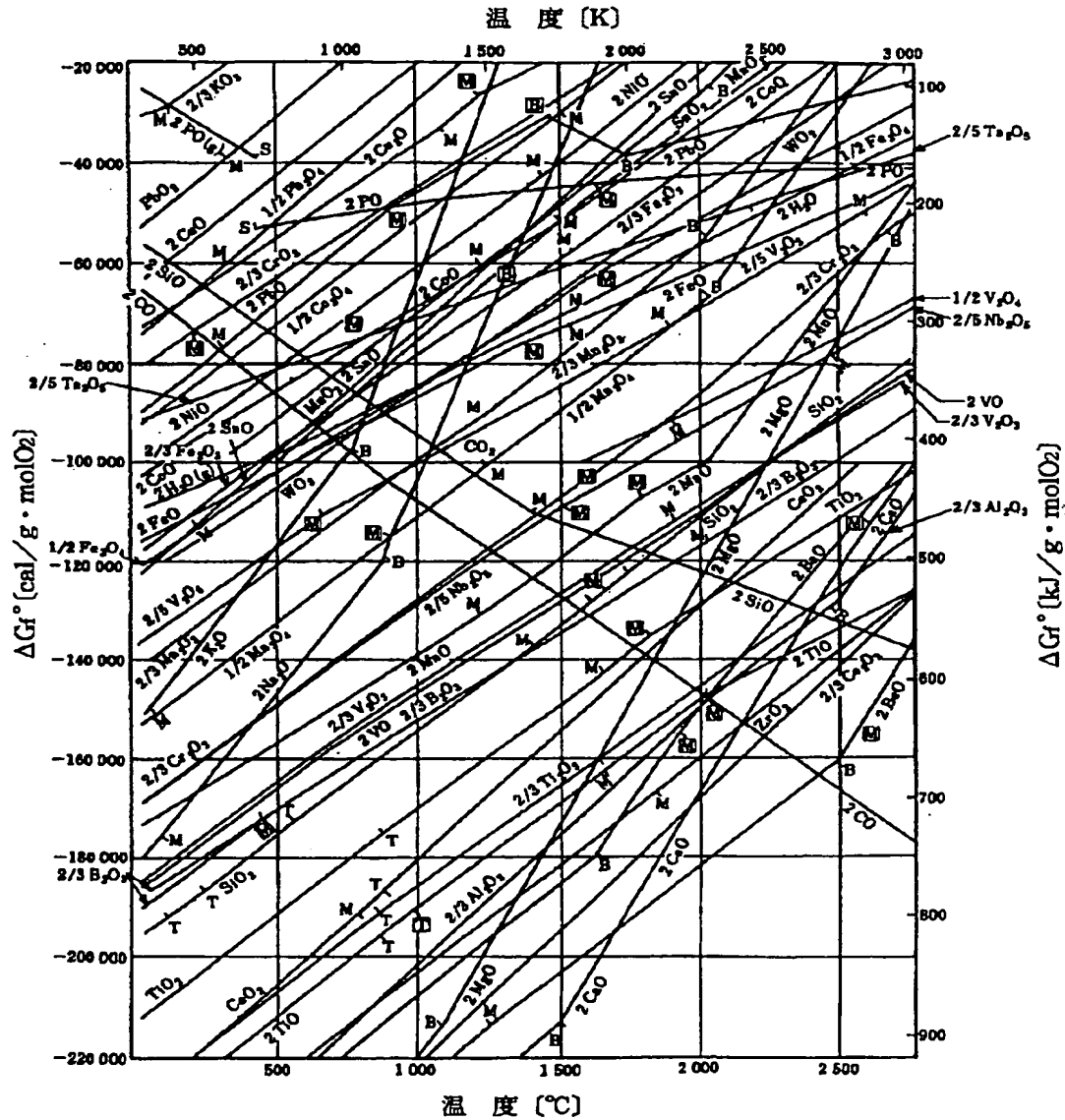
【図面の簡単な説明】

【図1】 金属元素が酸化反応する温度-酸素ポテンシャルを示すグラフ

【図2】 金属元素が窒化反応する温度-窒素ポテンシャルを示すグラフ

【図 1】

酸化物の標準生成自由エネルギー-温度図



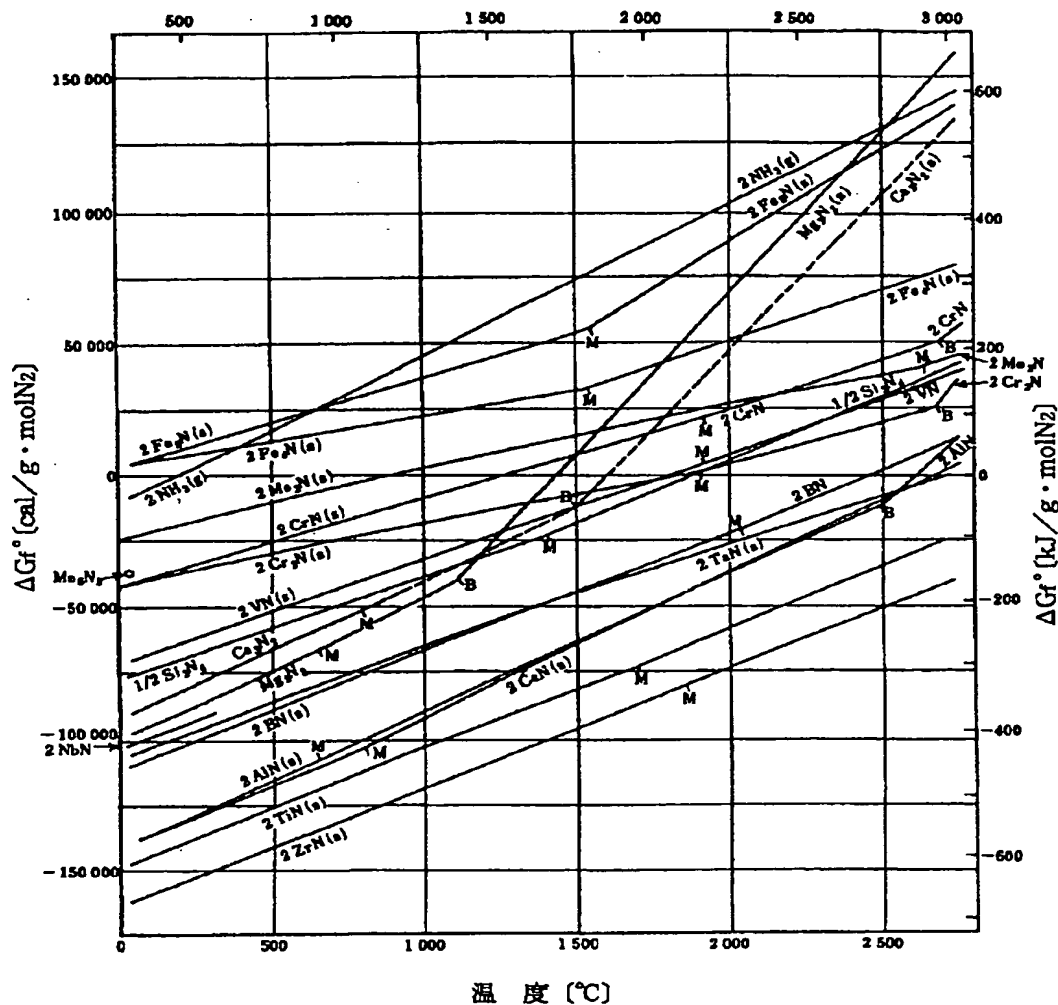
S, T, M, B: おおのの金属の昇華・変態・融解・蒸発温度

[S], [T], [M], [B]: おおのの酸化物の昇華・変態・融解・蒸発温度

【図 2】

窒化物の標準生成自由エネルギー温度図

温度 [K]



S, T, M, B : おおのこの金属の昇華・変態・融解・蒸発温度

フロントページの続き

(51)Int.Cl. 7

C 2 2 C 5/06
 9/01
 23/00

識別記号

F I

C 2 2 C 5/06
 9/01
 23/00

テーマコード(参考)

Z

F ターム (参考) 4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B
BA48A BB02A BB04A BB08B
BB11A BC10B BC16A BC31A
BC32A BC32B BC33B BC60A
BC66B BC68A BC68B BC75B
BD05A BD15B CB02 CC32
CD10 DA05 EC22Y EC27
ED04 FA01 FB29 FB37 FC07
FC08
4K020 AA21 AC07 BB21